

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЭДС
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО САМАРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. В. Ведерников

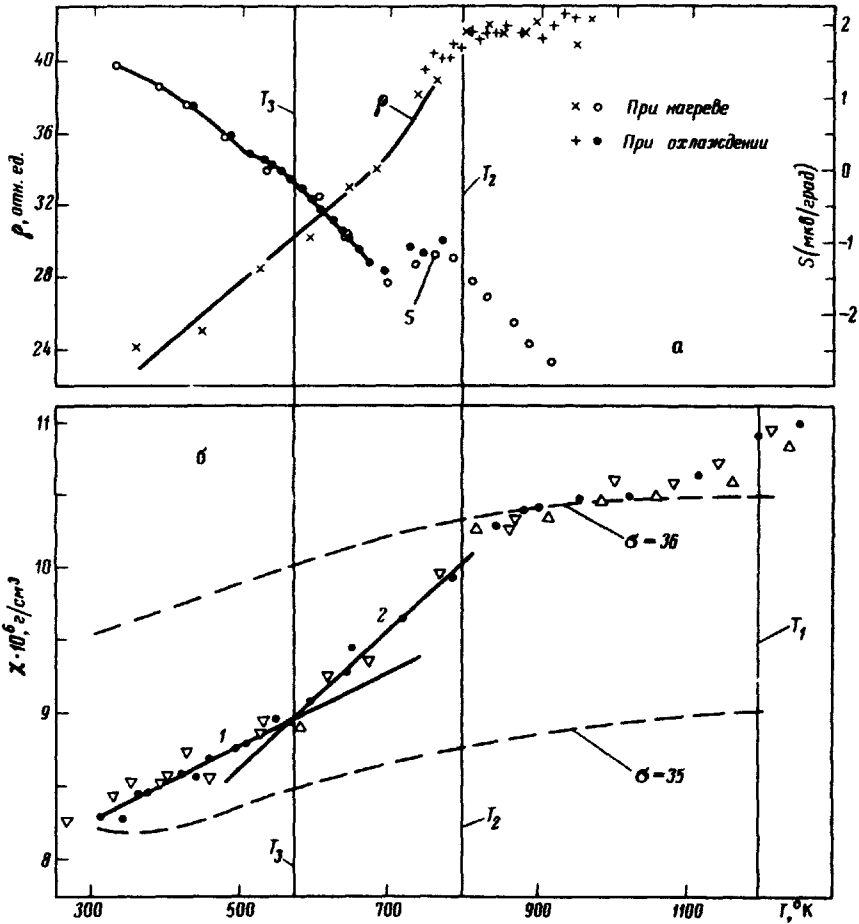
Удельное электросопротивление ρ и абсолютная дифференциальная термоэлектродвижущая сила (ТЭДС) S металлического самария, насколько нам известно, ранее исследовались только при температурах ниже комнатной [1, 2]. На рисунке *a* представлены результаты наших измерений в интервале температур 300 – 1000 °К для самария марки СММ-1, в котором, по данным завода-изготовителя, содержится не менее 99,44% Sm, примесь железа менее 0,01%, анализ на газы не проводился. При температуре $T_2 = 780 - 800$ °К ρ и S аномально изменяются. Такое резкое изменение электрических свойств принято связывать с фазовым превращением. Для Sm известны структурное превращение при $T_1 = 1197$ °К [3] и два магнитных: при 12 и 106 °К [1]. Последнее из них авторы [1] считают точкой Нееля. Полученные нами температурные зависимости ρ и S позволяют предположить, что Sm подвержен еще одному фазовому превращению при T_2 .

В настоящее время не имеется вполне определенных теоретических или эмпирических указаний о характере изменения электрических свойств при том или ином виде фазового превращения. Однако предварительные выводы о природе аномалии можно получить путем анализа некоторых деталей наших и литературных данных.

1. ТЭДС и магнитная восприимчивость χ при структурных превращениях часто претерпевают скачкообразное изменение величины. В частности, χ самого Sm, как это видно из рисунка *b*, при $T = T_1$ возрастает скачком. При $T = T_2$ S и χ изменяются иным образом. Кроме того, если бы превращение было структурным, это означало бы, что при $T > 106$ °К Sm находится в парамагнитном состоянии. В парамагнитной области ρ других легких редкоземельных металлов (РЗМ) имеет вид выпуклой кривой [4]. Такого типа зависимости следовало бы ожидать и для парамагнитного самария, однако в действительности она оказывается практически линейной. Но для РЗМ в магнитно-упорядоченном состоянии нередко наблюдается приближенно линейная зависимость (см. рис. 25, 18–25, 22 в книге Вонсовского [5]). Поэтому более вероятным представляется вывод о том, что при температуре T_2 Sm претерпевает магнитное, а не структурное превращение.

2. При температурах 12 и 106 °К отчетливо отмечаются аномалии электросопротивления, однако столь же явная аномалия ТЭДС видна лишь в первом случае [2]. При 106 °К трудно заметить нарушение гладкости кривой $S(T)$. Но во всех известных случаях для элементарных магнитно-упорядоченных металлов ТЭДС *сильно* изменяется при магнитном превращении типа порядок-беспорядок [6], в том числе для РЗМ [2]. Наоборот, отмечен случай, когда магнитное превращение типа порядок – порядок в антиферромагнитном хrome не сопровождалось какой-либо особенностью в поведении ТЭДС [7]. Это говорит в пользу

вывода о магнитном разупорядочении Sm при $T = T_2$, но не при $T = 106^\circ\text{K}$. Следует отметить еще небольшой излом кривой $S(T)$ при $T_3 \approx 575^\circ\text{K}$ (ординаты T_2 и T_3 показывают начало необычного поведения ТЭДС, если идти из парамагнитной области в магнитную).



a – Удельное электросопротивление ρ и абсолютная дифференциальная ТЭДС- S самария в зависимости от температуры; *б* – парамагнитная восприимчивость χ трех образцов самария (точки) и ее теоретическая величина при двух значениях постоянной экранирования σ (штриховые кривые) в зависимости от температуры [8]

3. Интересно сравнить поведение электрических и магнитных свойств Sm (рис. *a* и *б*). Авторы [8] пришли к выводу, что $\chi(T)$ самария в интервале температур от комнатной до точки плавления не может быть описана теорией парамагнетизма Ван Флека, которая дает очень хорошее согласие с экспериментом в случае ближайших к Sm РЗМ неодима и празеодима. Однако ординаты, проведенные на рисунке через точки предполагаемых по электрическим измерениям магнитных превращений, позволяют выделить особые точки и на кривой $\chi(T)$. При температуре, близкой к T_2 , $\chi(T)$ в действительности имеет излом. Выше этого излома экспериментальные точки ложатся на теоретическую

Ван Флековскую кривую, а отчетливое несовпадение эксперимента с теорией имеет место лишь при более низких температурах. Таким образом выше T_2Sm в магнитном отношении ведет себя как нормальный редкоземельный парамагнетик, а ниже — нет. Все это согласуется с высказанным предположением о том, что при T_2 происходит магнитное разупорядочение Sm , и подтверждает его. Ордината T_3 , отвечающая малой особенности ТЭДС, рассекает кривую $\chi(T)$ на две части, которые имеют, как будто бы, немного отличающиеся наклоны, которые мы выделили прямыми 1 и 2. Поэтому можно думать, что при T_3 происходит какое-то видоизменение магнитного порядка.

Суммируя все сказанное, представляется вероятным предположение о магнитной природе обнаруженного в Sm фазового превращения при $780 - 800^\circ K$. Окончательно решить это можно лишь по результатам прямого определения магнитной структуры, которое пока отсутствует, но если высказанное предположение верно, тогда самарий оказывается самым высокотемпературным магнетиком из всего редкоземельного ряда, причем со значительно более высокой температурой упорядочения, чем это было известно раньше ($293^\circ K$ для гадолиния [5]). При антиферромагнитности этого порядка, которую можно предположить, самарий одновременно окажется и самым высокотемпературным антиферромагнетиком из элементарных металлов ($312^\circ K$ для хрома [5]). Наши предварительные измерения на значительно более чистом Sm подтвердили существование аномалий, поэтому их вряд ли можно связывать с недостаточной чистотой образца.

Автор признателен В.А.Филиппову и Ю.А.Матвееву за помощь в измерениях.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 февраля 1972 г.

Литература

- [1] S.Arajs, G.R.Dunmyre. Z.Naturforsch., 21a, 1856, 1966.
- [2] H.J.Born, S.Legvold, F.H.Spedding. J. Appl. Phys., 32, 2543, 1961.
- [3] F.H.Spedding, B.J.Beaudry, J.J.Croat, P.E.Palmer in book "Les Éléments des Terres Rares", Tome 1, 1970, Paris.
- [4] F.H.Spedding, A.H.Daan, K.W.Herrmann, J.Metals, 9 (№7, section 2), 895, 1957.
- [5] С.В.Вонсовский. Магнетизм, М., 1971.
- [6] M.V.Vedernikov. Adv. Phys., 18, 337, 1969.
- [7] A.R.Mackintosh, L.R.Sill. J. Phys. Chem. Solids, 24, 501, 1963.
- [8] S.Arajs, R.V.Colvin in book "Rare Earth Research" ed. by E.V.Kleber, 1961, N.Y. (русский перевод в книге "Новые исследования редкоземельных металлов" под ред. Е.М.Савицкого, М., 1964).